

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Juli 2005 (07.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/060927 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/012941

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. November 2004 (15.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 58 883.3 16. Dezember 2003 (16.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PASQUIER, Cécile**
[CH/CH]; Impasse des Primevères 1, CH-1723 Marly

(CH). **BUCLIN, Véronique** [CH/CH]; La Croix 19,
CH-1638 Morlon (CH). **KIENER, Caroline** [CH/CH];
Route du Confin 3, CH-1723 Marly 3 (CH). **DUC-RE-
ICHLIN, Nadja** [CH/CH]; Moulin au Rey 123, CH-1470
Lully (CH). **BRAUN, Hans-Jürgen** [DE/CH]; Kapel-
lack 19, CH-3182 Ueberstorf (CH).

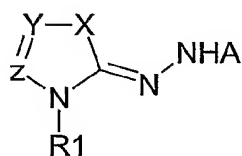
(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

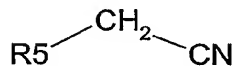
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AGENT AND METHOD FOR OXIDATIVELY DYEING KERATIN FIBERS

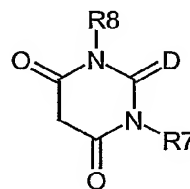
(54) Bezeichnung: MITTEL UND VERFAHREN ZUM OXIDATIVEN FÄRBen VON KERATINFASERN



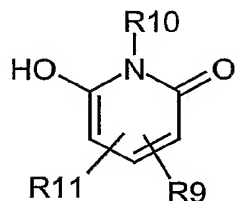
(I)



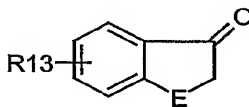
(II)



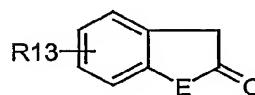
(III)



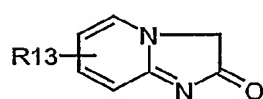
(IV)



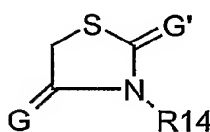
(V)



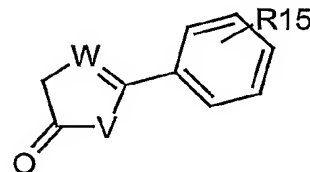
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/060927 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Abstract:** The invention relates to an agent for dyeing keratin fibers, containing (i) at least one heterocyclical hydrazone derivative of formula (1) and (ii) at least one CH-active compound of formula (11) to (IX) and (iii) at least one oxidizing agent. The method also relates to a multi-component kit and a method for dyeing keratin fibers using said agent.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein gebrauchsfertiges Mittel zur Färbung von Keratinfasern, welches (i) mindestens ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat der Formel (1) und (ii) mindestens eine CH-aktive Verbindung der Formel (11) bis (IX) und (iii) mindestens ein Oxidationsmittel enthält, ein Mehrkomponenten-Kit sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern unter Verwendung dieses Mittels.

B e s c h r e i b u n g

Mittel und Verfahren zum oxidativen Färben von Keratinfasern

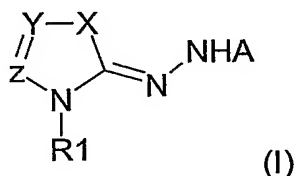
Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein gebrauchsfertiges Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Seide, Wolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches (i) ein heterozyklisches Hydrazon-Derivat und (ii) eine CH-aktive Verbindung und (iii) ein Oxidationsmittel enthält, ein Mehrkomponenten-Kit sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern unter Verwendung dieses Färbemittels.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in die Gruppe der Oxidationsfärbemittel oder der Tönungen unterteilt. Oxidationsfärbemittel eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauantteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von über 50 % oder zum "Hellerfärben" verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden. Direktziehende Farbstoffe sind hauptsächlich in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) enthalten. Einige direktziehende Farbstoffe, wie zum Beispiel Nitrofarbstoffe, können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es -zumindest in den äusseren Bereichen- direkt anfärben. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel 6 bis 8 Haarwäschen. Direktziehende Farbstoffe werden ebenfalls oft in oxidativen Färbemitteln zur Erzeugung bestimmter Nuancen beziehungsweise zur Intensivierung der Farbe eingesetzt.

Aus der DE-A 1 922 400 ist die Verwendung von Hydrazonen zur Färbung von Keratinfasern bekannt. Diese Färbemittel können jedoch die an Färbemittel gestellten Anforderungen nicht in jeder Hinsicht, insbesondere im Hinblick auf Glanz und Intensität der Färbungen, erfüllen.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass bei Verwendung einer Kombination aus bestimmten heterozyklischen Hydrazonen und bestimmten CH-aktiven Verbindungen in Gegenwart eines Oxidationsmittels intensive und brillante Färbungen erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein gebrauchsfertiges Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Seide oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es (a) mindestens ein Hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel oder N-R2 ist,

Y gleich C-R3 oder Stickstoff ist und

Z gleich C-R4 oder Stickstoff ist,

mit der Bedingung, dass der heterozyklische Teil der Verbindung der Formel (I) maximal drei Heteroatome enthält;

A Wasserstoff, eine Acetylgruppe, eine Trifluoracetylgruppe, eine Formylgruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe darstellt;

R1 und **R2** gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine mit

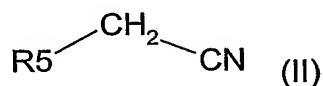
3

einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Sulfonsäure-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Formylgruppe, eine -C(O)-(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)-Phenylgruppe, eine -C(O)NH-(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)NH-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellen;

R3 und **R4** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkyl-aminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-alkylaminogruppe, eine Carboxylgruppe, eine -C(O)O-(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)O-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphtylgruppe darstellen;

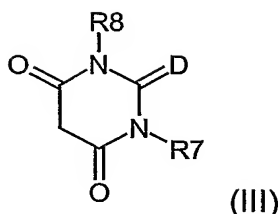
und wenn **Y** und **Z** gleich C-R3 und C-R4 sind, **R3** und **R4** gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden können;

(b) mindestens eine CH-aktive Verbindung der Formeln (II) bis (IX) enthält, mit

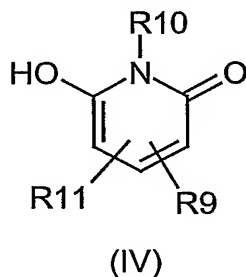


worin **R5** eine Cyanogruppe, eine Carbonylfunktion (CO)-R6, mit **R6** gleich einer (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, einer Aminogruppe, einer (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe, einer Arylaminogruppe, einer (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe oder einer Arylgruppe, darstellt;

4



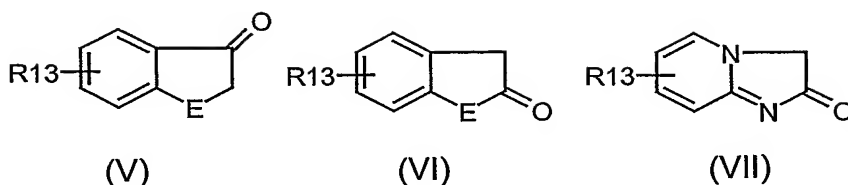
worin **R7** und **R8** gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, eine (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Polyhydroxy-(C₂-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Mono-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₁-C₆)-Alkylgruppe, eine Poly-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₂-C₆)-Alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, oder eine carbozyklische oder heterozyklische, substituierte oder unsubstituierte aromatische Verbindung darstellen, und **D** gleich einem Schwefelatom oder Sauerstoffatom ist;



worin **R9** gleich einem Wasserstoffatom, einer Nitrilgruppe, einer (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, einer carbozyklischen oder heterozyklischen aromatischen Verbindung oder einer Carbonylfunktion (CO)-R₁₂ ist, mit **R₁₂** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, einer Aminogruppe, einer (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe, einer (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe oder einer Arylgruppe, und

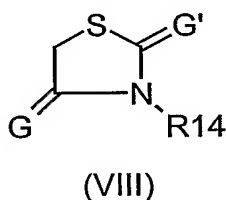
R10 und **R11** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Polyhydroxy-(C₂-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Mono-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₁-C₆)-Alkylgruppe, eine Poly-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₂-C₆)-Alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, oder eine carbozyklische oder heterozyklische aromatische Verbindung darstellen;

5



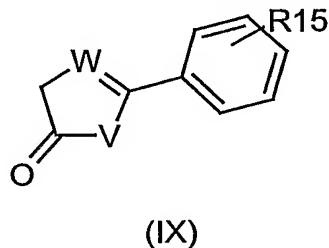
worin **E** gleich einem Sauerstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Aminogruppe NR' ist, mit R' gleich Wasserstoff oder einer substituierten oder unsubstituierten $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkylgruppe, und

R13 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom (Cl, Br, J, F), eine Hydroxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkylgruppe, eine Monohydroxy- $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -alkylgruppe, eine Polyhydroxy- $(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ -alkylgruppe, eine Mono- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -alkoxy- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -alkylgruppe, eine Poly- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -alkoxy- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -alkylgruppe, eine Amino- $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -alkylgruppe, eine carbozyklische oder heterozyklische aromatische Verbindung, ein Carboxamid oder ein Sulfonamid darstellt;



worin **G** und **G'** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe NR'' darstellen, mit R'' gleich Wasserstoff oder einer substituierten oder unsubstituierten $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkylgruppe, und

R14 gleich Wasserstoff, einer substituierten oder unsubstituierten $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -Alkylgruppe, oder einer carbozyklischen oder heterozyklischen, substituierten oder unsubstituierten aromatischen Verbindung ist;

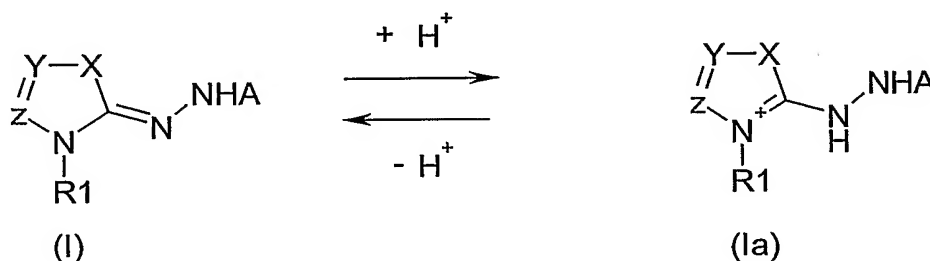


worin **V** gleich einem Sauerstoffatom oder einer Aminogruppe $\text{NR}^{\text{'''}}$ ist, mit $\text{R}^{\text{'''}}$ gleich Wasserstoff oder einer substituierten oder unsubstituierten ($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-Alkylgruppe, und

R15 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom (Cl, Br, J, F), eine Hydroxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine ($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy-($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-alkylgruppe, eine Polyhydroxy-($\text{C}_2\text{-C}_{12}$)-alkylgruppe, eine Mono-($\text{C}_1\text{-C}_6$)-alkoxy-($\text{C}_1\text{-C}_6$)-alkylgruppe, eine Poly-($\text{C}_1\text{-C}_6$)-alkoxy-($\text{C}_1\text{-C}_6$)-Alkylgruppe, eine Amino-($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-Alkylgruppe, eine carbocyclische oder heterocyclische aromatische Verbindung, ein Carboxamid oder ein Sulfonamid darstellt;

und (c) mindestens ein Oxidationsmittel enthält.

Je nach dem pH-Wert des Mittels kann die Verbindung der Formel (I) auch im Gleichgewicht mit der Verbindung der Formel (Ia) vorliegen:



Bevorzugte Hydrazone sind Hydrazonderivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche Salze, bei denen gilt:

- (i) **X** ist gleich Schwefel, **Y** ist gleich C-R3, **Z** ist gleich C-R4 und **A** stellt ein Wasserstoffatom dar, oder
- (ii) **X** ist gleich N-R2, **Y** ist gleich Stickstoff und **A** stellt ein Wasserstoffatom;

wobei Hydrazonderivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche Salze mit **X** gleich Schwefel, **Y** gleich C-R3, **Z** gleich C-R4 und **A** gleich Wasserstoff besonders bevorzugt sind.

Als Beispiel für die Verbindungen der Formel (I) können die folgenden Verbindungen, sowie deren Salze, genannt werden:

3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Methyl-4-(2-naphthalenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
2-Hydrazono-2,3-dihydro 3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,
3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4,5-Diphenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,

4-Amino-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril,
4,5-Dimethyl-3-ethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester,
5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-(1-Methylethyl)-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4,5-Diphenyl-3-(2-methylpropyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3,4-Diphenyl-5-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-
thiazolcarbonsäureethylester,
3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,

3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid,
[(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäure-
hydrazid,
3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon,
3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,

3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propansulfon-
säure,
6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propansulfonsäure,
2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon,
3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd,
3-Methyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,
3-Phenyl-2(3H)-oxazolon-hydrazon,
3-Methyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon
3-Phenyl-2(3H)-benzoxazolon-hydrazon,
1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,
1,3-Diethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,
1,3-Dihydroxyethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,
1,3-Diaminoethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,
1,3-Dimethyl-4-methoxy-4-imidazolin-2-on-hydrazon,
1,3,4-Trimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,
1,3-Dimethyl-4-phenyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,
4-Carboxy-1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,
4-Amino-1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-on-hydrazon,
1,3-Dimethyl-4-dimethylamino-4-imidazolin-2-on-hydrazon,
1,3-Dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,
1,3-Diethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,
1,3-Dihydroxyethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,
1,3-Diaminoethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,
1,3,5-Trimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,

5-Methoxy-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,
5-Brom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,
4,6-Dibrom-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,
5-Chlor-1,3-dimethyl-2-benzimidazolinon-hydrazon,
1,3-Dimethyl-5-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon,
1,3-Dimethyl-6-nitro-2-benzimidazolinon-hydrazon,
1,4-Dimethyl- Δ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
1,4-Dihydroxyethyl- Δ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
1,4-Diaminoethyl- Δ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
1,3,4-Trimethyl- Δ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
1,4-Dimethyl-3-phenyl- Δ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
1,4-Dimethyl-3-methoxy- Δ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
1,4-Dimethyl-3-dimethylamino- Δ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
4-Carboxy-1,4-dimethyl- Δ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
4-Amino-1,4-dimethyl- Δ 2-1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
4-Butyl-1-methyl-3-phenyl- Δ 2-1,3,4-triazolin-5-on-hydrazon,
4-Methyl- Δ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
4-Hydroxyethyl- Δ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
4-Aminoethyl- Δ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
4-Methyl-2-phenyl- Δ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
2-Methoxy-4-methyl- Δ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
2-Anilino-4-methyl- Δ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
2-Amino-4-methyl- Δ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
2-Dimethylamino-4-methyl- Δ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
4-Methyl-2-(methylthio)- Δ 2-1,3,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
4-(5-Hydrazono-4,5-dihydro-4-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-benzensulfonyl
fluorid,
4-Methyl- Δ 2-1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,

4-Hydroxyethyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
4-Aminoethyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
4-Methyl-3-phenyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
3-Methoxy-4-methyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
3-Amino-4-methyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
3-Dimethylamino-4-methyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
3-Carboxy-4-methyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-on-hydrazon,
1,4-Dimethyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
1,4-Dihydroxyethyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
1,4-Aminoethyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
1,3,4-Trimethyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon,
1,4-Dimethyl-3-phenyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon und
4-Methyl-3-phenyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on-hydrazon.

Unter den Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden
Thiazolon-hydrazon-Derivate sowie deren Salze besonders bevorzugt:

3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(4-Methoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,
3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4,5-Diphenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäureethylester,
4-Amino-2-hydrazino-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril,
4,5-Dimethyl-3-ethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester,
5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4,5-Diphenyl-3-(1-methylethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4,5-Diphenyl-3-(2-methylpropyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,

3-Phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon
3,4-Diphenyl-5-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)carbonyl]-4-methyl-
thiazolcarbonsäureethylester,
3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure,

2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure,
2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid,
[(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäure-
hydrazid,
3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon,
3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon,
2,3-Dihydro-2-hydrazono-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure,
2,3-Dihydro-2-hydrazono-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propansulfonsäure,
6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure,
2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäureethylester-hydrazon,
3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon und
2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil im Handel erhältlich. Sie können jedoch auch nach aus der Literatur bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise der Vorschrift in Research Disclosure 174, Seite 42 - 44 (1978), oder in Analogie zu den in der DE-A 1 049 381 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Als CH-aktive Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) bis (IX) können insbesondere die folgenden Verbindungen sowie deren Salze genannt werden:

Cyanoessigsäure, Cyanoessigsäuremethylester, Cyanoessigsäureethylester, Malonsäuredinitril, Pivaloylacetoneitril, 2-Cyano-acetamid, 2-Cyano-1-methyl-4-nitrobenzol, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-thiobarbitursäure, 1-Methyl-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-pyridin-3-carbonitril, 1-Ethyl-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-pyridin-3-carbonitril, 1-Hydroxyethyl-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-pyridin-3-carbonitril, 1,3-Dihydro-2H-indol-2-on, Benzofuran-3(2H)-on, 2-Phenyl-3,5-dihydroimidazol-4-on, 3-Indoxylacetat, 2-Thioxo-4-thiazolidinon und 4-Oxo-2-thioxo-3-thiazolidinyl-essigsäure, wobei die folgenden Verbindungen besonders bevorzugt sind: Cyanoessigsäure, Cyano-essigsäuremethylester, Cyanoessigsäureethylester, Malonsäuredinitril, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-thiobarbitursäure, 1,3-Dihydro-2H-indol-2-on, 2-Thioxo-4-thiazolidinon und 4-Oxo-2-thioxo-3-thiazolidinyl-essigsäure.

Das erfindungsgemäße Färbemittel wird in Verbindung mit einem Oxidationsmittel verwendet. Als Oxidationsmittel kommen die in Haarfärbemittel üblicherweise verwendeten Oxidationsmittel, wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte, Persalze wie Persulfatsalze und Perboratsalze, oder Persäuren sowie enzymatische Oxidationssysteme, aber auch die Luftoxidation in Betracht.

Als bevorzugte Oxidationsmittel kommen Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte (z.B. Natriumpercarbonat, Harnstoffperoxid etc.), und die Persalze wie Persulfatsalze und Perboratsalze, beispielsweise Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat oder Ammoniumpersulfat sowie deren Mischungen, in Betracht.

Die Oxidationsmittel sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) sowie den Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) zusätzlich weitere übliche, physiologisch unbedenkliche, direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der kationischen und anionischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Chinonfarbstoffe und der Triphenylmethanfarbstoffe enthalten.

Die direktziehenden Farbstoffe sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) in einer Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) sowie die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) sind in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) und die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) werden in der Regel getrennt voneinander aufbewahrt und erst kurz vor der Anwendung miteinander vermischt und mit dem Oxidationsmittel versetzt. Es ist jedoch auch möglich, sofern die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) und das Oxidationsmittel in fester Form vorliegen, diese gemeinsam abzapacken und das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kurz vor der Anwendung durch Vermischen der Verbindungen der Formel (I), der Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) und des Oxidationsmittels mit Wasser oder einer der übrigen

Bestandteile des Mittels enthaltenden flüssigen Zubereitung herzustellen. Ebenfalls ist es möglich, sofern die Verbindungen der Formel (I) und die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) in fester Form vorliegen, diese gemeinsam abzapacken und das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kurz vor der Anwendung durch Vermischen der Verbindungen der Formel (I) und der Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) mit dem Oxidationsmittel herzustellen.

Das erfindungsgemäße Färbemittel besteht somit in der Regel aus mehreren Komponenten, welche vor der Anwendung miteinander vermischt werden. Vorzugsweise liegt das Mittel in Form eines 2-Komponenten-Kits, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) und gegebenenfalls ein Oxidationsmittel enthält, oder eines 3-Komponenten-Kits, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I) enthält, einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) enthält, und einer ein Oxidationsmittel enthaltenden 3. Komponente (A3), vor.

Besonders bevorzugt ist ein 3-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I) enthält, einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) enthält, und einer ein Oxidationsmittel enthaltenden 3. Komponente (A3).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mehrkomponenten-Kit, bestehend aus einem Mittel der Komponente (A1) und einem Mittel der Komponente (A2), wobei das Oxidationsmittel auch getrennt von

der Komponente (A2) als Komponente (A3) abgepackt sein kann, sowie gegebenenfalls einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes (Alkalisierungsmittel oder Säure). Selbstverständlich können auch die Mittel der Komponenten (A1) und (A2) aus mehreren Einzelkomponenten bestehen, welche erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander vermischt werden. Ebenfalls ist ein 2-Komponenten-Kit möglich, dessen 1. Komponente aus einem die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) und gegebenenfalls ein Oxidationsmittel, sofern die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) und das Oxidationsmittel in fester Form vorliegen, sowie gegebenenfalls weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver besteht, und dessen 2. Komponente Wasser oder eine flüssige kosmetische Zubereitung ist. Bevorzugt ist ein 2-Komponenten-Kit, dessen 1. Komponente aus einem die Verbindungen der Formel (I), die Verbindungen der Formeln (II) bis (IX) und das Oxidationsmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver besteht, und dessen 2. Komponente Wasser oder eine flüssige kosmetische Zubereitung ist.

Die Zubereitungsform für die Komponenten (A1) und (A2) sowie das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Verbindung der Formel (I) beziehungsweise der Verbindung der Formeln (II) bis (IX), und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels, mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche in Färbemitteln verwendete Zusätze in Lösungen, Cremes,

Emulsionen, Gelen oder Aerosolschäumen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propan-diol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothen-säure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)).

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) beträgt jeweils etwa 6 bis 12, vorzugsweise etwa 7 bis 11. Zur Einstellung des für die Färbung gewünschten pH-Wertes des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) können alkalisierende Mittel, wie zum Beispiel Ammoniak, Aminosäuren, Alkanolamine, Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkaliacetate, Erdalkaliacetate, Ammoniumcarbonate, Alkalicarbonate, Erdalkalicarbonate, Alkalisilikate, Erdalkalisilikate oder Ammoniumsilikate, oder Säuren, wie zum Beispiel

Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure oder Borsäure, zugesetzt werden.

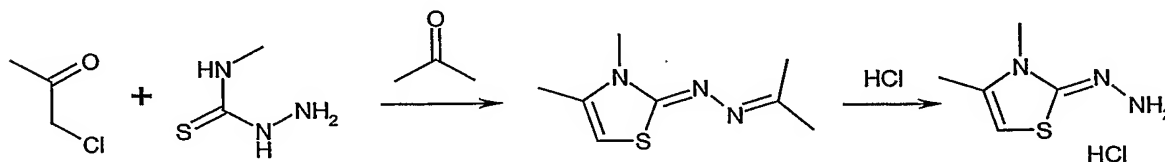
Das gebrauchsfertige Färbemittel wird unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der Komponenten (A1) und (A2) bzw. (A1) und (A2) und (A3) -gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkalisierungsmittel oder einer Säure- hergestellt und sodann auf die Faser, insbesondere menschliche Haare, aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung etwa 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise etwa 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von etwa 20 bis 50 °C, insbesondere bei etwa 30 bis 40 °C einwirken. Anschließend wird die Faser mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet.

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht eine gleichmäßige, intensive, brillante und dauerhafte Färbung der Fasern, insbesondere von Keratinfasern, wie zum Beispiel menschlichen Haaren.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1: Synthese von 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid



Stufe A: 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-(1-methylethyliden)hydrazon

21 g (200 mmol) 4-Methyl-3-thiosemicarbazid werden in 1000 ml Aceton 2 Stunden lang unter Rückfluss erwärmt. Dann wird die Lösung tropfenweise mit 20,4 g (220 mmol) Chloraceton versetzt. Die Reaktionsmischung wird sodann 7 Stunden lang unter Rückfluss erwärmt, und anschließend eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert. Es werden 23 g eines orangefarbenen Pulvers (63% der Theorie) erhalten.

Schmelzpunkt: 139 – 139,6 °C

¹H-NMR (DMSO, 300 MHz): δ = 6,72 (s, breit, 1H, H-C(5)); δ = 3,67 (s, 3H, N-CH₃); δ = 2,27 (d, J= 0,9 Hz, 3H, CH₃-C(4)); δ = 2,17 (s, 3H, CH₃); δ = 2,07 (s, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (DMSO, 300 MHz): δ = 169,16; 164,14; 139,02 (C(4)); 103,36 (C(5)); 34,47 (CH₃N); 24,60; 19,91; 13,53 (CH₃ (C4)).

MS (ESI): 184 (M⁺ +1)

Stufe B: 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon-Hydrochlorid

3,5 g (19 mmol) 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-(1-methylethyliden)hydrazon aus Stufe 1 werden in 60 ml 6M Salzsäure bei 50 °C 30 Minuten lang erwärmt. Die Reaktionsmischung wird anschließend eingeeengt und das Rohprodukt sodann aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 2 g (60% der Theorie) eines rosafarbenen Pulvers erhalten.

Schmelzpunkt: 156,4 – 156,6 °C

¹H-NMR (DMSO, 300 MHz): δ = 6,58 (q, J= 0,9 Hz, 1H, H-C(5)); δ = 3,41 (s, 3H, N-CH₃); δ = 2,18 (d, J= 0,9 Hz, 3H, CH₃-C(4)).

MS (ESI): 144 (M⁺ +1).

¹³C-NMR (DMSO, 300 MHz): δ = 172,30 (C(2)); 138,79 (C(4)); 101,43 (C(5)); 32,92 (CH₃N); 13,40 (CH₃ (C4)).

<u>CHN-Analyse:</u>	(C ₅ H ₉ N ₃ S (0,96 HCl) (0,5 EtOH)):				
	% C	% H	% N	% S	% Cl
berechnet:	35,81	6,49	20,88	15,93	16,90
gefunden:	35,20	6,30	21,00	15,40	16,80

Beispiele 2 - 6: Färbemittel mit 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid

Komponente (A1)

4,00 g	Decylpolyglucose, 50 %ige wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
0,45 g	3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon Hydrochlorid
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Komponente (A2)

Y g	CH-aktive Verbindung gemäß Tabelle 1
0,40 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden die vorstehend genannten Bestandteile homogen miteinander vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird mit Natronlauge, Natriumcarbonat oder Ammoniak auf den in der Tabelle 1 angegebenen Wert eingestellt.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird auf gebleichtes Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült, mit

einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült, und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge der CH-aktiven Verbindung der Formeln (II) bis (IX) sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Bsp. Nr.	Verwendete CH-aktive Verbindung (Menge in g)	pH-Wert	Farbton
2	Thiobarbitursäure (0,36 g)	9,3	gelb
3	1,3-Dihydro-2H-indol-2-on (0,33 g)	9,8	gelb
4	2-Thioxo-4-thiazolidinon (0,33 g)	9,2	orange
5	Cyanoessigsäureethylester (0,28 g)	9,7	gelb-grün
6	Malonsäuredinitril (0,17 g)	9,1	gold-gelb

Beispiele 7 + 8: Färbemittel mit 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon Hydrochlorid

Komponente (A1)

4,00 g	Decylpolyglucose, 50 %ige wässrige Lösung
0,20 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,00 g	Ethanol
0,58 g	3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon Hydrochlorid hydrat
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Komponente (A2)

Y g	CH-aktive Verbindung gemäß Tabelle 2
0,40 g	Kaliumpersulfat

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden die vorstehend genannten Bestandteile homogen miteinander vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird -falls erforderlich- mit Natronlauge, Natriumcarbonat, Ammoniak oder Zitronensäure auf den in der Tabelle 2 angegebenen Wert eingestellt.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird auf gebleichtes Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült, und sodann getrocknet.

Die Einsatzmenge der CH-aktiven Verbindung der Formeln (II) bis (IX) sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

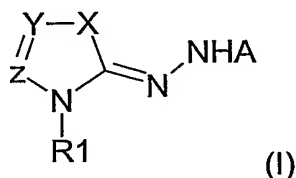
Tabelle 2:

Bsp. Nr.	Verwendete CH-aktive Verbindung (Menge in g)	pH-Wert	Farbton
7	Thiobarbitursäure (0,36 g)	9,3	kupferfarben
8	Malonsäuredinitril (0,17 g)	9,1	gold-gelb

Alle in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Prozentzahlen stellen -soweit nicht anders angegeben- Gewichtsprozente dar.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Gebrauchsfertiges Mittel zur Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) mindestens ein Hydrazone-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel oder N-R2 ist,

Y gleich C-R3 oder Stickstoff ist und

Z gleich C-R4 oder Stickstoff ist,

mit der Bedingung, dass der heterozyklische Teil der Verbindung der Formel (I) maximal drei Heteroatome enthält;

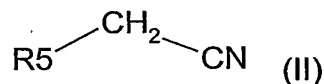
A Wasserstoff, eine Acetylgruppe, eine Trifluoracetylgruppe, eine Formylgruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylsulfonylgruppe oder eine Arylsulfonylgruppe darstellt;

R1 und **R2** gleich oder verschieden sein können, und unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Sulfonsäure-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Formylgruppe, eine -C(O)-(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)-Phenylgruppe, eine -C(O)NH-(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte -C(O)NH-Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellen;

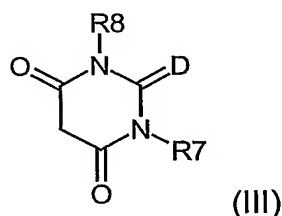
R3 und **R4** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine gesättigte oder ungesättigte

(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Amino-
gruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkyl-aminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-alkylamino-
gruppe, eine Carboxylgruppe, eine -C(O)O-(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine
substituierte oder unsubstituierte -C(O)O-Phenylgruppe, eine substituierte
oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Naphtylgruppe darstellen;
und wenn **Y** und **Z** gleich C-R₃ und C-R₄ sind, **R₃** und **R₄** gemeinsam mit
dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, gesättigtes
oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden
können;

(b) mindestens eine CH-aktive Verbindung der Formeln (II) bis (IX) ent-
hält, mit



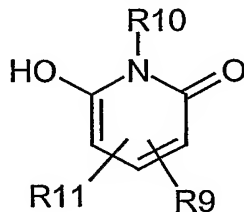
worin **R₅** eine Cyanogruppe, eine Carbonylfunktion (CO)-R₆, mit **R₆**
gleich einer (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, einer Aminogruppe, einer (C₁-C₁₂)-
Alkylaminogruppe, einer (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe oder einer Arylgruppe,
darstellt;



worin **R₇** und **R₈** gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff,
eine (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine
Polyhydroxy-(C₂-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Mono-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₁-C₆)-
Alkylgruppe, eine Poly-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₂-C₆)-Alkylgruppe, eine Amino-
(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, oder eine carbozyklische oder heterozyklische, sub-
stituierte oder unsubstituierte aromatische Verbindung darstellen,

28

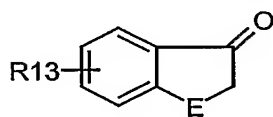
und **D** gleich einem Schwefelatom oder Sauerstoffatom ist;



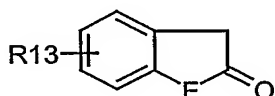
(IV)

worin **R9** gleich einem Wasserstoffatom, einer Nitrilgruppe, einer (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, einer carbozyklischen oder heterozyklischen aromatischen Verbindung oder einer Carbonylfunktion (CO)-R₁₂ ist, mit **R12** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, einer Aminogruppe, einer (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe, einer (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe oder einer Arylgruppe, und

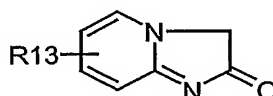
R10 und **R11** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy-(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Polyhydroxy-(C₂-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Mono-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₁-C₆)-Alkylgruppe, eine Poly-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₂-C₆)-Alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, oder eine carbozyklische oder heterozyklische aromatische Verbindung darstellen;



(V)



(VI)



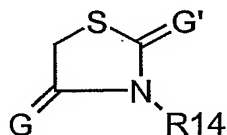
(VII)

worin **E** gleich einem Sauerstoffatom, einem Schwefelatom oder einer Aminogruppe NR' ist, mit R' gleich Wasserstoff oder einer substituierten oder unsubstituierten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, und

R13 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Polyhydroxy-(C₂-C₁₂)-alkylgruppe, eine Mono-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₁-C₆)-alkylgruppe, eine Poly-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₁-

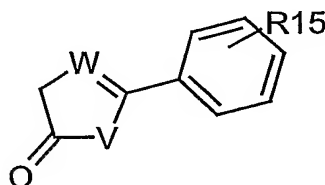
29

C₆)-alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine carbozyklische oder heterozyklische aromatische Verbindung, ein Carboxamid oder ein Sulfonamid darstellt;



(VIII)

worin **G** und **G'** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Amino-
gruppe NR'' darstellen, mit R'' gleich Wasserstoff oder einer substituierten oder unsubstituierten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, und
R14 gleich Wasserstoff, einer substituierten oder unsubstituierten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, oder einer carbozyklischen oder heterozyklischen, substituierten oder unsubstituierten aromatischen Verbindung ist;



(IX)

worin **V** gleich einem Sauerstoffatom oder einer Aminogruppe NR''' ist, mit R''' gleich Wasserstoff oder einer substituierten oder unsubstituierten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, und
R15 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Monohydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Polyhydroxy-(C₂-C₁₂)-alkylgruppe, eine Mono-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₁-C₆)-alkylgruppe, eine Poly-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₁-C₆)-Alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine carbocyclische oder heterocyclische aromatische Verbindung, ein Carboxamid oder ein Sulfonamid darstellt;

und (c) mindestens ein Oxidationsmittel enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) gilt X gleich Schwefel, Y gleich C-R3, Z gleich C-R4 und A gleich Wasserstoff ist.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrazon-Derivat der Formel (I) ausgewählt ist aus 3-Methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Dimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Methoxy)-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Ethoxy)phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(3-Bromphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-4-(3-nitrophenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-thiazolcarbonsäure-ethylester, 3,4,5-Trimethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Dimethyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,5-Dimethyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-Ethyl-3-methyl-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Bromphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Methyl-5-phenyl-4-(4-tolyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 5-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3,4-dimethyl-4-thiazolcarbonsäure-ethylester, 4-Amino-2-hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-thiazolcarbonitril, 4,5-Dimethyl-3-ethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-

3-ethyl-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester, 5-Methyl-3-(1-methylethyl)-4-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-(1-methylethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-propyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Butyl-4,5-diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-(2-methylpropyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-(2-Propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Methyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Phenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Diphenyl-3-(2-propenyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-4-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3-Phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-Methyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Diphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-p-Biphenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-(4-Methoxy)phenyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4-tert-Butyl-3-phenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4-Diphenyl-5-methyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 3,4,5-Triphenyl-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 4,5-Dimethyl-3-(phenylmethyl)-2(3H)-thiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-[(phenylamino)-carbonyl]-4-methyl-thiazolcarbonsäureethylester, 3-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3,6-Dimethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 7-Chlor-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Hydroxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 7-Methoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5,6-Dimethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Ethoxy-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-5-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Methyl-6-nitro-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-

hydrazon, 6-Acetamido-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 5-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Anilino-3-methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-carbonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-4-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-5-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-7-benzothiazol-sulfonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-N,N,3-trimethyl-6-benzothiazol-sulfonsäureamid, [(2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-methyl-6-benzothiazolyl)oxy]essigsäurehydrazid, 3-Methyl-naphtho[2,3-d]thiazol-2(3H)-on-hydrazon, 3-Ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 6-Ethoxy-3-ethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Propyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Butyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Hexyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Hydroxyethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-Aminoethyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 3-p-Methylbenzyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-3-(2-hydroxyethyl)-6-benzothiazol-carbonsäure, 2-Hydrazono-2,3-dihydro-6-methoxy-3(2H)-benzothiazol-propansulfonsäure, 6-Hexadecyloxy-2-hydrazono-3(2H)-benzothiazol-propan-sulfonsäure, 2-Oxo-3-benzothiazolin-essigsäure-ethylester-hydrazon, 3-Acetyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazon und 2-Hydrazono-3(2H)-benzothiazol-carboxaldehyd.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die CH-aktive Verbindungen ausgewählt ist aus Cyanoessigsäure, Cyanoessigsäuremethylester, Cyanoessigsäure-ethylester, Malonsäuredinitril, Pivaloylacetonitril, 2-Cyano-acetamid, 2-Cyano-1-methyl-4-nitrobenzol, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-thiobarbitursäure, 1-Methyl-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-pyridin-3-carbonitril, 1-Ethyl-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-pyridin-3-carbonitril,

1-Hydroxyethyl-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-pyridin-3-carbonitril, 1,3-Dihydro-2H-indol-2-on, Benzofuran-3(2H)-on, 2-Phenyl-3,5-dihydroimidazol-4-on, 3-Indoxylacetat, 2-Thioxo-4-thiazolidinon und 4-Oxo-2-thioxo-3-thiazolidinyl-essigsäure.

5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte, Persalzen, Persäuren und enzymatischen Oxidationssystemen.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Wasserstoffperoxid und dessen Anlagerungsprodukten und Persulfatsalzen.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es die Hydrazone-Derivate der Formel (I) und die CH-aktive Verbindung der Formeln (II) und (IX) und das Oxidationsmittel jeweils in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,01 bis 10 Gewichtsprozent eines physiologisch unbedenklichen, direktziehenden Farbstoffs aus der Gruppe der kationischen und anionischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe, der Nitrofarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Chinonfarbstoffe und der Triphenylmethanfarbstoffe enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 7 bis 11 aufweist.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.
11. 2-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die CH-aktive Verbindung der Formeln (II) und (IX) und ein Oxidationsmittel enthält.
12. 3-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die CH-aktive Verbindung der Formeln (II) und (IX) und ein Oxidationsmittel enthält, und einer 3. Komponente (A3), welche ein Mittel zur Einstellung des pH-Wertes enthält.
13. 2-Komponenten-Kit, bestehend aus einer pulverförmigen Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I), die CH-aktive Verbindung der Formeln (II) und (IX) und ein Oxidationsmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthält, und einer flüssigen kosmetische Zubereitung (A2).
14. 3-Komponenten-Kit, bestehend aus einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindungen der Formel (I) enthält, einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die CH-aktive Verbindung der Formeln (II) und (IX) enthält, und einer ein Oxidationsmittel enthaltenden 3. Komponente (A3).
15. Verfahren zum Färben von Haaren bei dem ein Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10 auf die Haare aufgetragen wird und nach

einer Einwirkungszeit von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/012941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/074268 A (L'OREAL; VIDAL, LAURENT; DAVID, HERVE) 26 September 2002 (2002-09-26) page 1, line 34 - page 2, line 11; claims 1-23 page 12, line 12 - page 13, line 2	1-15
A	DE 19 22 400 A1 (THERACHEMIE CHEMISCH THERAPEUTISCHE GMBH; HENKEL KGAA, 4000 DUESSELDORF) 4 December 1969 (1969-12-04) cited in the application the whole document	1-15
Y	DE 101 14 426 A1 (WELLA AG) 26 September 2002 (2002-09-26) claim 1	1-15
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 2005

Date of mailing of the international search report

21/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012941

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AT 282 072 B (THERACHEMIE CHEMISCH THERAPEUTISCHE GMBH) 10 June 1970 (1970-06-10) the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012941

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02074268	A	26-09-2002	FR 2822062 A1 WO 02074268 A2	20-09-2002 26-09-2002
DE 1922400	A1	04-12-1969	AT 282072 B BE 733731 A CH 524369 A DK 122006 B FR 1599968 A GB 1219035 A NL 6906270 A ,B, US 3634013 A	10-06-1970 28-11-1969 30-06-1972 03-01-1972 20-07-1970 13-01-1971 02-12-1969 11-01-1972
DE 10114426	A1	26-09-2002	NONE	
AT 282072	B	10-06-1970	BE 733731 A CH 524369 A DE 1922400 A1 DK 122006 B FR 1599968 A GB 1219035 A NL 6906270 A ,B, US 3634013 A	28-11-1969 30-06-1972 04-12-1969 03-01-1972 20-07-1970 13-01-1971 02-12-1969 11-01-1972

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012941

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/074268 A (L'OREAL; VIDAL, LAURENT; DAVID, HERVE) 26. September 2002 (2002-09-26) Seite 1, Zeile 34 - Seite 2, Zeile 11; Ansprüche 1-23 Seite 12, Zeile 12 - Seite 13, Zeile 2	1-15
A	DE 19 22 400 A1 (THERACHEMIE CHEMISCH THERAPEUTISCHE GMBH; HENKEL KGAA, 4000 DUESSELDOR) 4. Dezember 1969 (1969-12-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
Y	DE 101 14 426 A1 (WELLA AG) 26. September 2002 (2002-09-26) Anspruch 1	1-15
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lindner, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	AT 282 072 B (THERACHEMIE CHEMISCH THERAPEUTISCHE GMBH) 10. Juni 1970 (1970-06-10) das ganze Dokument -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012941

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02074268 A	26-09-2002	FR 2822062 A1 WO 02074268 A2	20-09-2002 26-09-2002
DE 1922400 A1	04-12-1969	AT 282072 B BE 733731 A CH 524369 A DK 122006 B FR 1599968 A GB 1219035 A NL 6906270 A ,B, US 3634013 A	10-06-1970 28-11-1969 30-06-1972 03-01-1972 20-07-1970 13-01-1971 02-12-1969 11-01-1972
DE 10114426 A1	26-09-2002	KEINE	
AT 282072 B	10-06-1970	BE 733731 A CH 524369 A DE 1922400 A1 DK 122006 B FR 1599968 A GB 1219035 A NL 6906270 A ,B, US 3634013 A	28-11-1969 30-06-1972 04-12-1969 03-01-1972 20-07-1970 13-01-1971 02-12-1969 11-01-1972